

纳米 TiO_2 的合成、表征及紫外吸收性能

曹剑瑜¹, 卢文庆^{1, 2}, 焦程敏², 王鹏飞²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院材料科学实验室 210097, 南京)

(2. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 210093, 南京)

[摘要] 以钛酸正丁酯(TNB)为原料,在 Triton X-100/正己醇/环己烷/水的微乳体系中合成纳米 TiO_2 微粒,用 TEM、XRD、FT-IR 和 TG-DTA 对产物进行结构表征,并对纳米 TiO_2 在紫外-可见区的吸收性能进行了研究.实验结果表明: TiO_2 前驱体经 550℃ 焙烧后粒子粒径为 10~30 nm,平均晶粒尺寸为 14.7 nm,晶型为锐钛矿型;当纳米 TiO_2 悬浮液中 TiO_2 的质量分数大于 0.075% 时,几乎完全吸收紫外线,而且对可见光的透光性也较普通 TiO_2 略好.

[关键词] 纳米 TiO_2 , 微乳液, 锐钛矿, 金红石, 紫外吸收

[中图分类号] O648, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)01-0051-04

0 引言

TiO_2 是近年来被广泛研究的无机功能材料.纳米级的 TiO_2 材料因存在着表面效应和体积效应使其具有许多独特的性能,而广泛用于光催化降解^[1-3]、制备优质陶瓷和高档涂料、日用化妆品等领域.制备纳米 TiO_2 粉末的方法主要有溶胶-凝胶法^[4]、化学气相法、水热法和微乳液法^[5]等,其中微乳液法具有制备的纳米粉体粒径小且可控、粒径分布窄且呈单分散状态等优点^[6]而受到国内外学者的广泛关注.

TiO_2 的电子结构是由充满电子的满带和由空轨道形成的导带构成的,存在禁带间隙. TiO_2 的禁带间隙约为 3.2 eV,相当于 387 nm 的光能.当入射紫外光波长小于 387 nm 时, TiO_2 满带上的价层电子被激发至导带^[7],从而表现出紫外吸收性能,而且 TiO_2 粒子越小,对入射紫外光的吸收能力越强.特别是当 TiO_2 粒径小于 100 nm 时,具有极强的吸收紫外线的的能力,因此广泛用于防晒化妆品中.紫外线属太阳光线中波长最短的一种,其能量约占太阳光线总能量的 6%.作用于皮肤的紫外线主要为长波紫外线(UVA: 320~400 nm),许多防晒剂对 UVA 的吸收效果很差.当 TiO_2 粒度小于 20 nm 时,对 UVA 有着极强的吸收能力,因此单独使用纳米 TiO_2 作为防晒剂就能高效吸收紫外线保护皮肤^[8].

施利毅等^[9]用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 TiCl_4 分别增溶在微乳液中,混合反应制备纳米 TiO_2 ,得到的纳米 TiO_2 粒径较大,且粒子团聚比较严重.本文采用 Triton X-100/正己醇/环己烷/水微乳体系直接水解钛酸正丁酯的方法制备纳米 TiO_2 ,由于微乳液增溶水量较小,反应温和,得到粒径较小的纳米粒子.

1 实验部分

1.1 实验试剂

钛酸正丁酯(分析纯; Alfa 公司出品), TritonX-100(分析纯; Alfa 公司出品), 二氧化钛(光谱纯), 正己醇(化学纯), 环己烷(分析纯), 丙酮(分析纯), 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验步骤

1.2.1 纳米 TiO_2 微粒的制备

(1) 以 Triton X-100 作为表面活性剂、正己醇为助表面活性剂、油相为环己烷,在磁力搅拌下,将 0.02 mol 的钛酸正丁酯(TNB)缓慢滴入 100 g Triton X-100/正己醇/环己烷/水微乳液中(质量比 15:10:60:1.65),

收稿日期: 2003-06-24.

基金项目: 南京大学固体微结构物理国家重点实验室资助项目(M011609).

作者简介: 曹剑瑜, 1976-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生,主要从事无机材料化学的学习与研究, E-mail: cjjytion@sohu.com

通讯联系人: 卢文庆, 1953-, 南京师范大学化学与环境科学学院教授,硕士生导师,从事材料化学的教学与研究, E-mail: luwenqing@njnu.edu.cn 万方数据

反应液逐渐由澄清透明变为半透明直至出现白色混浊.在充分搅拌 4~5 h 后,加入 80 mL 3:1(*v:v*)的丙酮-水混合液,分离出沉淀,用丙酮洗涤,然后抽滤得到白色凝胶.50℃下真空干燥 12 h 以上,再 100℃干燥 12 h 至恒重,得到 TiO₂ 前驱体.

(2) 将上述前驱体置于马福炉中程序升温至 550℃焙烧 4 h,得到纳米 TiO₂ 粉末.

1.2.2 纳米 TiO₂ 微粒的表征

(1) 样品的透射电镜图在日本 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜上测试.

(2) 样品晶型结构在日本理学 D/MAX-RC 型 X-射线粉末衍射仪(Cu 靶 *K*_α 线)上测定.工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,步长为 0.02°,实验扫描范围(*2θ*)为 15°~75°.

(3) 样品的红外光谱图在美国 Nicolet 公司 Nexus 670 型 FT-IR 光谱仪上测试.扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次.

(4) 样品的热重分析和差热分析在北京光学仪器厂的 WCT-2A 微机差热天平上进行.

1.2.3 纳米 TiO₂ 紫外可见光吸收性能测试

分别配制一系列质量分数为 0.01%、0.025%、0.05%、0.075%、0.1% 的纳米 TiO₂ 的悬浮液以及 0.05%、0.1% 的普通 TiO₂ 的悬浮液^[10],磁力搅拌 30 min,测量前再超声分散 15 min,在紫外可见光谱仪 Cary50 上测量其在紫外-可见区的吸收性能.

2 结果和讨论

2.1 纳米二氧化钛的电镜(TEM)分析

图 1 为纳米 TiO₂ 样品的 TEM 图,放大倍数为 10 万倍.图中可以清晰地看到,经焙烧后的 TiO₂ 小晶粒粒径均匀,粒度分布为 10~30 nm,有少部分相互聚集成球团状.

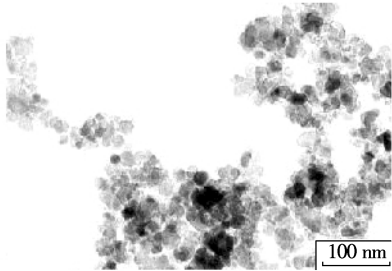


图 1 纳米 TiO₂ 的 TEM 图

2.2 纳米二氧化钛的 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 为纳米 TiO₂ 样品的 X 射线衍射图,图中所有的衍射峰均为锐钛矿型的,没有出现金红石型的衍射峰.

晶粒平均尺寸 *D* 可以由 XRD 谱图最强衍射峰(101)面的积分峰宽 β ,运用 Scherrer 公式^[11]求得,即晶体尺寸 $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$; $\beta = (\beta_{\text{测}}^2 - \beta_{\text{标}}^2)^{.5}$.式中 λ 是 X 射线的波长, θ 是晶体衍射角, k 是 Scherrer 常数,锐钛矿型 TiO₂ 属四方晶系, $k = 0.89$; $\beta_{\text{测}}$ 是测定的积分峰宽(FWHM), $\beta_{\text{标}}$ 为仪器的积分峰宽. $\beta_{\text{标}}$ 用晶型完整的大粒子 α -SiO₂ 粉末样品测定(图略).计算结果见表 1.

表 1 TiO₂ 平均晶粒尺寸的计算

样品	<i>2θ</i>	$\beta_{\text{测}}$	$\beta_{\text{标}}$	<i>D</i> /nm
锐钛矿型 TiO ₂	25.28	0.588	0.212	14.7

由 XRD 数据计算得到的 TiO₂ 晶粒平均尺寸与 TEM 的结果具有很好的一致性,表明经微乳液合成的纳米 TiO₂ 粒子基本上由 TiO₂ 小单晶或者是少量堆积的多晶组成.

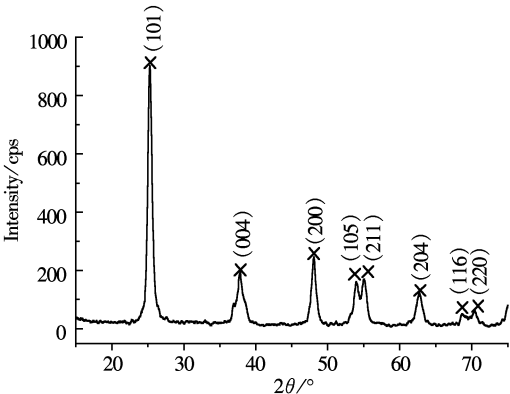


图 2 纳米 TiO₂ 的 XRD 图

2.3 纳米二氧化钛的红外光谱(FT-IR)分析

图 3 是纳米 TiO₂ 和普通 TiO₂ 的红外吸收比较图,与文献中锐钛矿型 TiO₂ 红外吸收标准谱图^[12]吸收峰位置基本一致,在较低波数 500~750 cm⁻¹附近的宽吸收带为 TiO₂ 的特征 Ti-O-Ti 振动吸收.两者的比较可以发现在纳米 TiO₂ 的红外吸收谱上,吸收峰发生了明显的宽化和红移,由普通 TiO₂ 的红外吸收谱上的 638.2 cm⁻¹和 533.1 cm⁻¹变为 479.8 cm⁻¹.发生红移的原因^[13]可能是由于固体表面原子和体相原子之比以及表面缺陷随晶粒粒径的减小而增大,造成晶格松弛,原子间结合能力下降,所以引起红外吸收峰的宽化

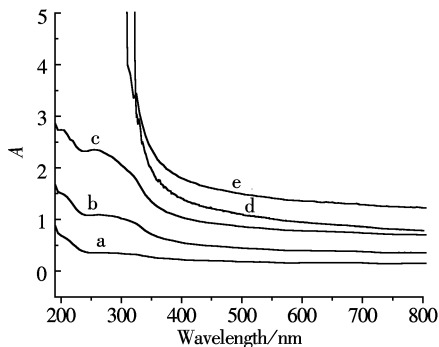
和红移;另外在晶粒细化过程中,纳米材料结构的有序度下降,也有可能发生由高对称向低对称的转变,结果导致晶体场减弱,能级间距减小,红外吸收峰发生红移。

2.4 纳米二氧化钛差热和热重(TG-DTA)分析

纳米 TiO₂ 的 TG-DTA 图(图 4)显示前驱体的 TG 曲线有两段主要失重,第一段在 220℃~310℃,失重率约为 24.1%,第二段 310℃~430℃,失重率约 15.3%。总失重率约为 39.4%,比 TiO₂·2H₂O 理论失重率 31.1%稍高,原因可能是纳米 TiO₂ 前驱体上残留有包裹的表面活性剂及其它有机物所致。TG 曲线开始阶段的少量失重则可能是由于前驱体中尚含有少量的吸附水。在 DTA 曲线上,从 250℃~450℃范围出现一强的放热峰,峰顶温度 310℃,在此温度范围可能包含前驱体失去结构水,残留有机物的炭化分解以及无定型的 TiO₂ 粒子部分晶化等过程。其中对应于 TG 曲线的第一段失重可能主要是前驱体失去结构水的过程,而第二段失重则主要为残留有机物的炭化分解以及无定型的 TiO₂ 粒子部分晶化。从 DTA 曲线上看出 460℃以后没有出现任何吸热或放热峰。从理论上讲,在此温度范围应当出现从锐钛矿到金红石的相变峰,可能是由于锐钛矿与金红石相的焓变($\Delta H_f \approx 5 \text{ kJ/mol}$)相对于分解吸热量显得很小,并且这一相变的过程是渐进的,所以 DTA 曲线上未出现明显的相变峰。

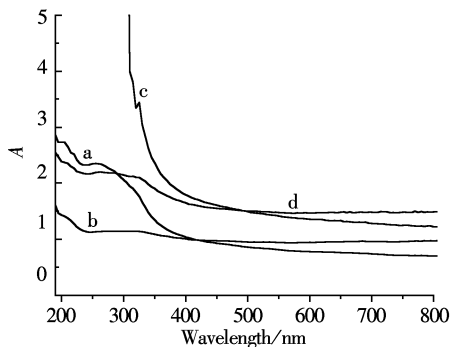
2.5 纳米二氧化钛的紫外-可见光(UV-VIS)性能

用 1 cm 的石英比色皿,以双蒸水作参比,测定 190~800 nm 波长范围内不同质量分数的纳米 TiO₂ 悬浮液的紫外可见吸收,其吸光度曲线见图 5。从图 5 可以看到不同质量分数的纳米 TiO₂ 悬浮液在紫外区(190~400 nm)的吸收明显强于可见光区(400~800 nm),而且随着纳米 TiO₂ 的质量分数增加,其在紫外区的吸光度也迅速增大。当纳米 TiO₂ 的质量分数大于 0.075%时,在紫外区的吸光度大于 10(超出仪器量程),即几乎完全吸收此波段内的紫外光。图 6 是普通 TiO₂ 悬浮液与纳米 TiO₂ 悬浮液紫外-可见吸收的比较图。从图上可以看到,对于同样质量分数的普通 TiO₂ 悬浮液与纳米 TiO₂ 悬浮液,在可见区普通 TiO₂ 悬浮液的吸收略强于纳米 TiO₂,即纳米 TiO₂ 在可见区的透光性较好,但在紫外区纳米 TiO₂ 悬浮液的吸收性能比普通 TiO₂ 强得多。



a. 0.01%, b. 0.025%, c. 0.05%, d. 0.075%, e. 0.1%

图 5 纳米 TiO₂ 的吸光度曲线比较



a. 0.05% 纳米 TiO₂, b. 0.05% 普通 TiO₂,
c. 0.1% 纳米 TiO₂, d. 0.1% 普通 TiO₂

图 6 普通 TiO₂ 与纳米 TiO₂ 的吸光度曲线比较

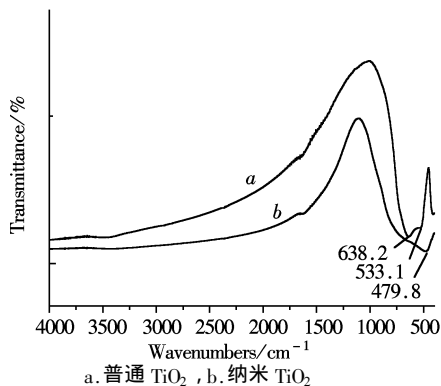


图 3 样品的红外吸收光谱图

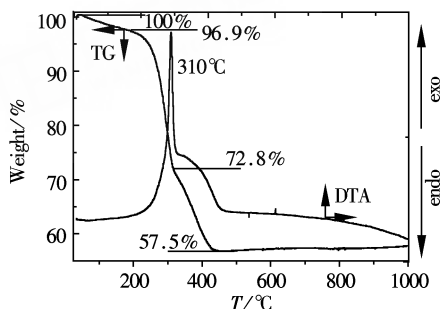


图 4 纳米 TiO₂ 前驱体的 TG-DTA 图

3 结论

由微乳液法制备的纳米 TiO₂ 经 550℃焙烧后粒子粒径为 10~30 nm,平均晶粒尺寸为 14.7 nm,晶型为锐钛矿型。对纳米 TiO₂ 的紫外-可见光吸收性能的研究表明,纳米 TiO₂ 质量分数在 0.075% 以上时就能几万方数据

乎完全吸收紫外线 ,而且其对可见光的透光性比普通 TiO₂ 略好 .

[参考文献]

[1] Nogueira , Raquel F P , Jardim W . TiO₂ -Fixed-Bed Reactor for Water Decontamination Using Solar Light[J] . Sol Energy , 1996 , 56 (5) : 471—477 .
[2] 陈晓青 , 杨娟玉 , 蒋新宇 . 等 . 掺铁 TiO₂ 纳米微粒的制备及光催化性能[J] . 应用化学 , 2003 , 20(1) : 73—76 .
[3] 张元广 , 陈友存 . 纳米 TiO₂ 微球的制备及光催化性能研究[J] . 材料科学与工程 , 2003 , 21(1) : 60—63 .
[4] 刘公召 , 隋智通 . Sol-Gel 法制备超细 TiO₂ 粉体条件的研究[J] . 化学世界 , 2002 , 43(6) : 293—295 .
[5] Yasushige Mori , Yasuhiro Okastu , *et al* . Titanium Dioxide Nanoparticles Produced in Water-in-Oil Emulsior[J] . Journal of Nanoparticle Research 3 , 2001 , 2(3) : 219—225 .
[6] Petit C , Lixon P , Pileni M P . In Situ Synthesis of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles[J] . J Phys Chem , 1993 , 97(49) : 12974—12983 .
[7] 陈琦丽 , 唐超群 , 肖循 . TiO₂ 纳米微粒的溶胶-凝胶法制备及 XRD 分析[J] . 材料科学与工程 , 2002 , 20(2) : 224—226 .
[8] 李国辉 , 李春忠 , 朱以华 . 防晒化妆品用纳米氧化钛的表面处理及紫外吸收性能[J] . 化学世界 , 2000 , 41(2) : 59—64 .
[9] 施利毅 , 胡莹玉 , 张剑平 . 等 . 微乳液反应法合成二氧化钛超细粒子[J] . 功能材料 , 1999 , 30(5) : 495—497 .
[10] 刘建本 , 陈上 , 吴竹青 . 等 . 纳米氧化锌水溶胶的紫外-可见光特性[J] . 精细化工 , 2002 , 19(2) : 93—94 .
[11] Birks L S , Friedman H . Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening[J] . Journal of Applied Physics , 1946 , 17 : 687—692 .
[12] Humml D O . Atlas of Polymer & Plastics Analysis[M] . Second edition . New York : Cologne , 1978 . 897—898 .
[13] 石晓波 , 李春银 , 汪德先 . 制备纳米氧化锌的新方法[J] . 合成化学 , 2002 , 10(2) : 183—185 .

Preparation , Characterization and UV Absorption Properties
of Nanosized Titanium Dioxide

Cao Jianyu¹ , Lu Wenqing^{1 2} , Jiao Chengmin² , Wang Pengfei²

(1 . School of Chemistry and Environmental Science , Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , PRC)
(2 . National Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , 210093 , Nanjing , PRC)

Abstract :The precursor of nanosized TiO₂ was prepared by hydrolyzation of titanium butoxide in Triton X-100-hexanol-cylcohexane-water microemulsion and characterized by TEM、XRD、FT-IR and TG-DTA . Absorption Properties of nanosized TiO₂ has been studied by UV-VIS absorption spectra . Experimental results showed that the size of TiO₂ that had been calcinated at 550℃ was 10 ~ 30 nm , the average crystal size was 14.7nm and its crystal form was anatase . Nanosized TiO₂ suspensions that mass fraction was beyond 0.075 % completely absorbed ultraviolet radiation . However , nanosized TiO₂ suspensions ' absorbability to visible light was appreciably lower than ordinary TiO₂ suspensions .

Key words :nanosized TiO₂ , microemulsion , anatase , rutile , UV absorption

[责任编辑 孙德泉]